I.

Ueber Reaktionen und Derivate des 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäureesters

II.

Ueber die Beziehungen zwischen Rotationsdispersion und Absorption optisch aktiver Substanzen

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON

LEO SILBERSTROM

AUS LODZ

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BERN

AKADEMISCHE BUCHHANDLUNG VON MAX DRECHSEL

1916

Genehmigt von der mathematisch - naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Fr. Fichter.

Basel, den 28. Februar 1916.

Prof. Dr. Fr. Fichter,
Dekan.

MEINEN ELTERN.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chem. Institut der Universität Berlin, der zweite Teil im Chemischen Laboratorium der Basler Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Dr. E. Benary, Herrn Prof. Dr. H. Rupe und Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die Anregung zu dieser Arbeit sowohl für die erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

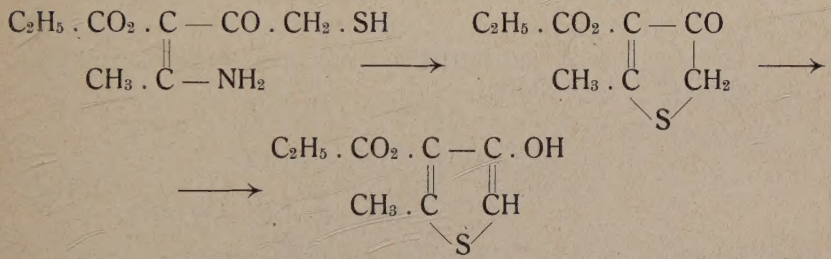
I.

Ueber Reaktionen und Derivate des 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäureesters.

Theoretischer Teil.

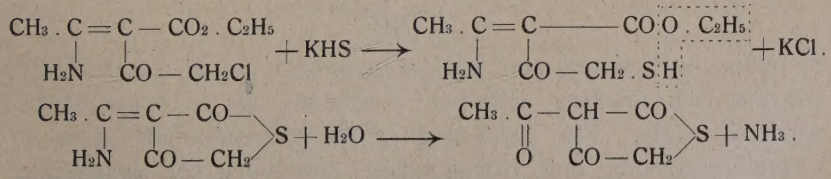
α Chloracetyl β amidocrotonsäureaethylester reagiert mit Kaliumsulfhydrat in der Weise, dass sich zuerst ein unbeständiger Merkaptan bildet, welcher sofort Ammoniak abspaltet und sich unter Ringschluss in ein Thiophenderivat, den 5 Thiotolen 3 oxy-4 carbonsäureester umwandelt.[1])

Die Reaktion verläuft gemäss der Gleichung:



Bei der Darstellung dieses Esters nach der Vorschrift von Baravian, unter Anwendung von wässeriger 33 %iger KHS-Lösung, ergab sich, dass noch ein anderes, bisher nicht beschriebenes Produkt in erheblicher Menge gebildet wird. Dieses Produkt hat die empirische Formel $C_6H_7O_2NS$ und muss aus dem intermedär gebildeten Merkaptan unter Alkoholabspaltung entstanden sein. Die Konstitution der Substanz ergab sich aus ihrem Verhalten gegen NaOH. Dabei wird nämlich NH_3 abgespalten, und man bekommt die bereits bekannte α Acetyl-thiotetronsäure.[2])

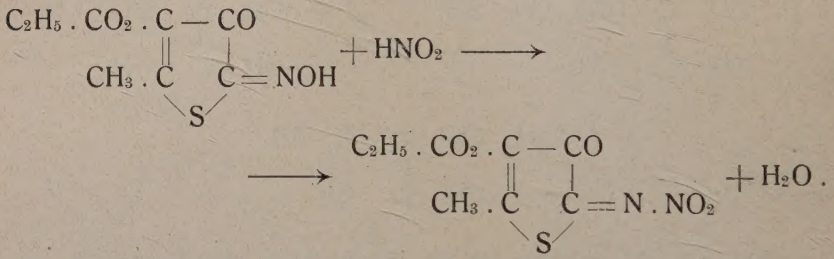
Die Reaktionen verlaufen demnach gemäss den Gleichungen:



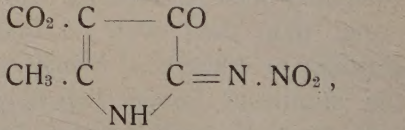
[1]) A. Baravian, Inaugural-Dissertation, Berlin 1914.

[2]) E. Benary, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, S. 2105.

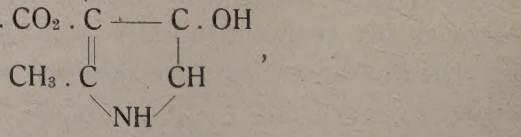
Die Bildung dieses Nebenproduktes wird gänzlich vermieden, wenn man reines, festes KHS zur Reaktion gebraucht. Man gewinnt dann den Thiotolenester fast quantitativ. Die Reaktionen des Esters sind zum Teil schon von Baravian untersucht worden. Von Interesse war das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure. Der Thiotolenester wurde zunächst in Eisessiglösung mit Natriumnitrit zusammengebracht. Es entstand dabei eine Substanz von der Formel $C_8H_8O_5N_2S$, es reagiert also ein Molekül Ester mit $2HNO_2$ unter Austritt von $2H_2O$; die Substanz ist zu der Klasse der Nitrimine zu rechnen. Die Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst unter Wasseraustritt eine Isonitrosoverbindung gebildet wird, die mit einem zweiten Molekül $NaNO_2$ das Nitrimin liefert:



Diese Verbindung besitzt ähnliche Eigenschaften wie ein Nitrimin von der Formel:



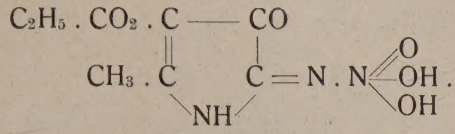
welches aus einem, dem Thiotolenester analogen, Pyrrolkörper, dem 3 oxy 5 methylpyrrol 4 carbonsäureester,[1])



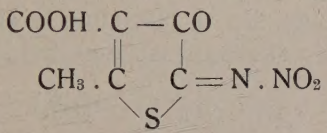
ebenfalls mit Eisessig und $NaNO_2$ gewonnen wird. Dieses Nitrimin hat sich insofern auffallend verhalten, als es saure Eigenschaften zeigte. Zur Erklärung wurde angenommen, dass in wässeriger Lösung eine Nitriminsäure vorhanden sei, welche aus

[1]) E. Benary u. B. Silbermann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, S. 1365.

dem Nitrimin durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden sein sollte:

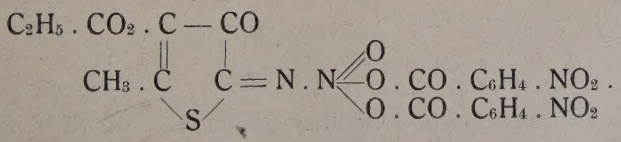


Es gelang damals nicht irgendwelche analysierbare Salze darzustellen, die die Annahme von der Existenz einer solchen Säure stützen könnten. Das aus dem Thiotolenester gewonnene Nitrimin verhielt sich in wässeriger Lösung ganz ähnlich. Von dieser Substanz liessen sich aber Salze in fester Form darstellen, die sich von der Nitriminsäure ableiteten und als zweibasisch erwiesen. Analoge Salze wurden aus der, dem Ester entsprechenden, zugehörigen Säure von der nachstehenden Formel erhalten:

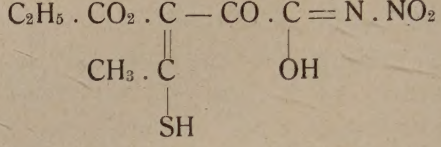


Diese Verbindung wurde aus der 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäure durch Behandlung mit $NaNO_2$ in Eisessiglösung hergestellt. In diesem Falle waren die Salze dreibasisch. Mit alkoholischem Ammoniak liefert das Nitrimin des Esters ein beständiges Additionsprodukt von 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Nitrimin.

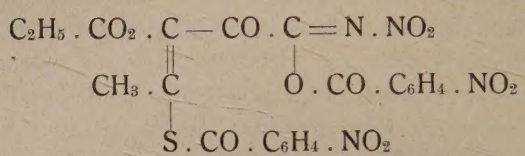
Zum Nachweis der Konstitution der Nitriminsäure wurde auch versucht das Nitrimin in sodaalkalischer Lösung mittelst Benzoylchlorid zu benzoylieren. Das Produkt sah zwar ganz einheitlich aus, gab aber keine irgendwie verwendbaren Analysenresultate. Dagegen lieferte Nitrobenzoylchlorid mit unserer Substanz einen Körper, der durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrobenzoylchlorid auf 1 Mol. Nitriminsäure, wie die Analysen zeigten, entstanden war. Für diese Verbindung ist also folgende Formel wahrscheinlich:



Es ist aber nicht ganz ausgeschlossen, dass das Nitrobenzoylchlorid Ringsprengung unter H_2O Aufnahme zu einem Merkaptan,

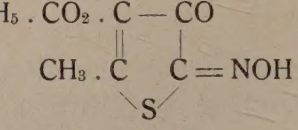


bewirkt, welcher in eine Dinitrobenzoylverbindung von der Formel,



übergeht.

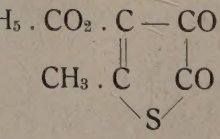
Im weiteren Verlauf der Arbeit gelang es die als Zwischenprodukt bei der Bildung des 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureesters anzusehende Substanz, die Isonitrosoverbindung,



darzustellen. Der Thiotolenester reagiert nämlich mit Amylnitrit unter Bildung der gewünschten Substanz, diese liefert mit $NaNO_2$ in Eisessiglösung gleichfalls das Nitrimin. Dass hier keine Nitrosoverbindung vorliegt, ergibt sich aus den sauren Eigenschaften der Substanz und aus der Abwesenheit einer Eisenchloridfärbung.

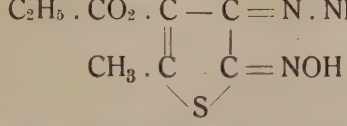
Die dem Thiotolenester entsprechende Säure gibt mit Amylnitrit ein analoges Oxim.

Von der Isonitrosoverbindung des Esters schien es möglich, durch Spaltung mit Salzsäure zu dem Diketoester von der Formel:

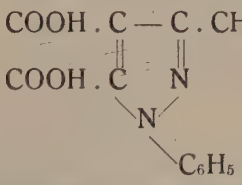


zu gelangen. Das Oxim war aber gegen HCl ziemlich beständig.

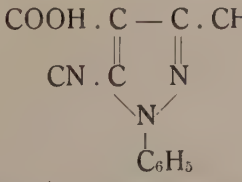
Die Spaltung wurde deshalb mit dem Phenylhydrazon dieser Verbindung:



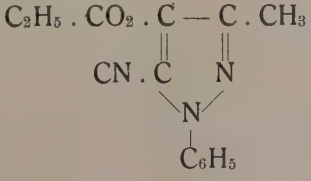
versucht, welches sehr leicht darzustellen ist. Als die alkoholische Lösung des Phenylhydrazons mit etwas rauchender HCl enthaltendem Alkohol gekocht wurde, trat zwar Reaktion ein, aber nicht in der gewünschten Weise. Vielmehr wurde ein schwefelfreier Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2N_3$ erhalten, der gemäss der Gleichung, $C_{14}H_{15}O_3N_3S = C_{14}H_{13}O_2N_3 + H_2O + S$, entstanden sein musste. Die Konstitution der Substanz konnte aufgeklärt werden, denn ihre Verseifung führte zu einer Monocarbonsäure von der Formel $C_{12}H_9O_2N_3$, diese spaltete bei der weiteren Verseifung mit NaOH Ammoniak ab und lieferte eine Dicarbonsäure, die sich als identisch mit der bekannten 1 Phenylpyrazol 3 methyl 4—5 dicarbonsäure [1]),



erwies. Die Monocarbonsäure muss demnach eine Nitrilgruppe enthalten und folgende Formel besitzen:

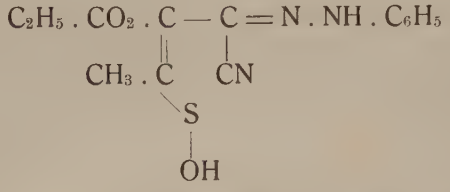


Die bei der Reaktion primär gebildete Substanz ist deren Ester, von der Strukturformel:

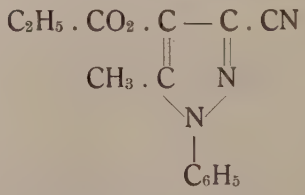


[1]) Bülow, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33, S. 3269—70.

Was den Reaktionsverlauf bei der Spaltung des Hydrazoxims anbelangt, so ist die Bildung des letztgenannten Esters sehr merkwürdig. Erklärlich wäre die Bildung eines isomeren Pyrazolkörpers. Es ist nämlich als sicher anzunehmen, dass der Ring des Hydrazoxims primär gesprengt wird, vielleicht zunächst unter Bildung einer Substanz von der Formel:

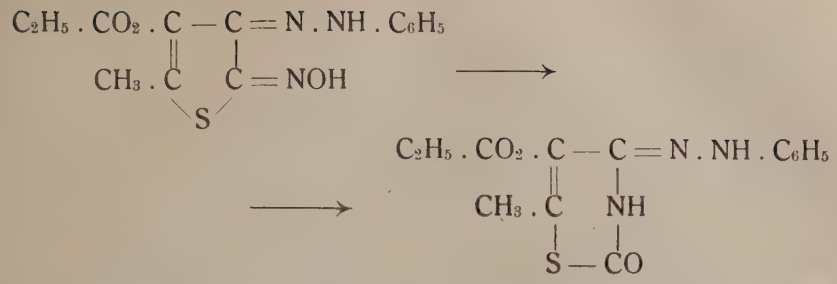


Demnach könnte nach der Abspaltung von Schwefel und H_2O leicht Schliessung eines Pyrazolringes stattfinden, wobei eine Substanz von folgender Formel entstehen müsste:

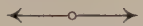


Diese Verbindung unterscheidet sich von der erhaltenen dadurch, dass in ihr die Phenylgruppe an ein anderes Stickstoffatom gebunden ist wie dort. Ob bei der Reaktion eine Wanderung der Phenylgruppe von einem N-Atom an das andere tatsächlich erfolgt, muss dahingestellt bleiben, da eine derartige Reaktion in der Literatur meines Wissens nicht bekannt ist.

Da der 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiopen 4 carbonsäureester bei der Einwirkung von $NaNO_2$ das entsprechende Nitrimin liefert, so wurde auch versucht aus dem Hydrazoxim mit Eisessig und Natriumnitrit das Phenylhydrazon des Nitrimins zu bekommen. Das Reaktionsprodukt aber erwies sich als Isomeres des Hydrazoxims, dem die Isonitrosogruppe jedenfalls fehlt, da es keine sauren Eigenschaften mehr aufweist. Es ist möglich, dass hier eine Beckmannsche Umlagerung stattgefunden hat, etwa in folgendem Sinne:



Bei der Verseifung dieser Substanz mit Alkalien resultierte eine schwefelfreie Carbonsäure.



Eine sehr eigentümliche Reaktion wurde des weitern beobachtet, als das früher beschriebene Nitrimin mit Phenylhydrazin umgesetzt wurde. Man gelang dabei nicht zu einem Phenylhydrazon, vielmehr tritt eine weitgehende Veränderung unter Aufspaltung des Ringes ein. Es wurde ein schwefelfreier Körper erhalten, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{21}O_3N_5$, dessen Entstehung aus dem Nitrimin nach folgender Gleichung erfolgt sein muss:

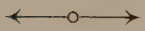
$$C_8H_8O_5N_2S + 2C_6H_5 . NH . NH_2 = C_{20}H_{21}O_3N_5 + HNO_2 + H_2S.$$

Diese neue Substanz, in folgendem als I bezeichnet, ist sauer und hat Eigenschaften eines Enols. Zur Ermittlung der Struktur wurde sie mit Alkohol, der etwas HCl enthielt, gekocht und es entstand dabei ein neuer neutral reagierender Körper (II), von der empirischen Formel $C_{20}H_{19}O_2N_5$, der offenbar unter H_2O Austritt aus dem ersten Körper hervorgegangen ist. Alle beiden Körper geben mit salpetriger Säure dasselbe Nitrosoderivat von der Formel $C_{20}H_{18}O_3N_6$.

Bei dem Versuch, die Substanz I mit NaOH zu spalten, wurden zwei Produkte, (IV a und IV b) von sauren Eigenschaften isoliert, deren Analysen auf die Formeln $C_{15}H_{12}O_3N_4$ und $C_{15}H_{12}O_5N_4$ passen. Als das Rohprodukt der Spaltung (mit NaOH), welches erst als einheitlich angesehen wurde, mit Alkohol und etwas HCl gekocht wurde resultierte eine neue saure einbasische Substanz von der empirischen Formel $C_{12}H_9O_2N_3$. Diese wird durch Natronlauge zu einer Säure von der Formel $C_9H_8O_2N_2$ unter NH_3-Abspaltung

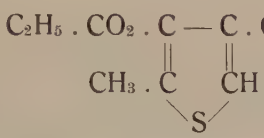
abgebaut. Zu derselben Säure kann man auch beim Kochen der Substanz II mit Natronlauge gelangen.

Da die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Nitrimin auch durch Abbau der Substanz I gewonnenen Produkte sämtlich unbekannt sind, lassen sich nach dem vorliegenden Material noch keine sicheren Schlüsse bezüglich der Konstitution der erhaltenen Substanzen ziehen. Substanz I ist jedenfalls keine ringförmige Verbindung mehr, die Bildung von II unter Wasseraustritt beruht vielleicht auf der Schliessung eines Pyrazolringes.



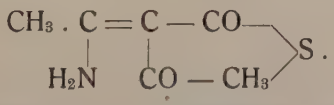
Experimenteller Teil.

5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäureester.



50 g α Chloracetyl β amidocrotonsäureester wurden in 150 ccm absoluten Alkohol suspendiert und mit 25 g fest. Kaliumsulfhydrat versetzt. Die Benutzung von käuflicher wässeriger KHS-Lösung ist nicht zu empfehlen, weil dabei noch ein Nebenprodukt entsteht, und dadurch die Ausbeute bedeutend vermindert wird. Das Gemisch wird zur besseren Umsetzung gut zerdrückt und fortwährend gekühlt. Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, gibt man Wasser zu und saugt das Produkt ab. Die Substanz wird mit Wasser gut ausgewaschen und ist dann vollständig rein. Die Ausbeute beträgt etwa 75 %.[1])

Amid der α Acetylthiotetronsäure.



Als 100 g α Chloracetyl β amidocrotonsäureester mit 250 ccm Alkohol übergossen wurden und dazu 300 ccm 33 %iger käuflicher Kaliumsulfhydratlösung zugegeben wurden, trat unter Erwärmung Reaktion ein. Die Masse wurde dann zu vollständiger Umsetzung zerdrückt und mit Eis gekühlt. Es fiel von selbst eine krystallinische Substanz aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Diese ist das Amid der Acetylthiotetronsäure, sie entsteht zu ca. 80 % der theoretischen Ausbeute. Aus dem Filtrat wird durch Wasserzusatz der Thiotolenester gefällt.

[1]) Vergl. Baravian, Inaugural-Dissertation, Berlin 1914.

Das Amid krystallisiert aus Alkohol in langen hellgelben Nadeln, die bei 233° schmelzen.

Analyse: 0,1475 g Sbst.: 0,2479 g CO_2, 0,0605 g H_2O.
0,2049 g Sbst.: 15,6 ccm N (20°, 762 mm).

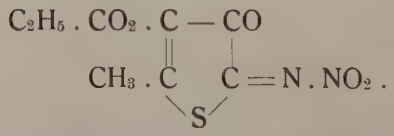
$C_6H_7O_2NS$:

Ber: C — 45,86, H — 4,45 N — 8,91.
Gef.: „ 45,84, „ 4,59 „ 8,77.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton — nicht in Petrolaether, von Säuren wird es schon in der Kälte gelöst, von Natronlauge erst beim Erwärmen. Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine rotbraune Fällung, alkoholisches Kali keine.

Das Amid wurde mit einem grossen Ueberschuss von Normalnatronlauge am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Die alkalische Lösung wurde dann mit H_2SO_4 angesäuert, und es fiel eine gelbe Krystallmasse aus, die aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 88—89° anschiesst. Sie erwies sich als identisch mit der α Acetylthiotetronsäure[1]). Zum Vergleich wurde das bei 172—173° schmelzende Phenylhydrazon der Säure hergestellt.

2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureaethylester.



10 g des 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäureester wurden in 100 g Eisessig gelöst und dazu 10 g $NaNO_2$ allmählich unter Kühlung eingetragen. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine kanariengelbe Masse aus, die sich in langen Nadeln oder auch als Krystallpulver am Boden des Gefässes absetzt. Sie wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen; aus dem Filtrat wird durch Wasserzusatz noch etwas Substanz gewonnen. Ausbeute ca. 65 %. Die Substanz verpufft im Capillarrohr bei 211°. Zur Analyse wurde das Nitrimin in ganz wenig absolutem Alkohol gelöst und mit

[1]) E. Benary, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, S. 2105.

Wasser gefällt. Die lufttrockene Substanz nimmt im Exciccator an Gewicht nicht ab.

Analyse: 0,1780 g Sbst.: 0,2574 g CO_2, 0,0508 g H_2O
0,1748 g Sbst.: 17,2 ccm N (17°, 760 mm).

$C_8H_8N_2O_5S$:

Ber.: C — 39,34 H — 3,28 N — 11,47.
Gef.: „ 39,44 „ 3,19 „ 11,52.

Die Substanz zeigt die Thiele-Lachmannsche Reaktion, reagiert auf Lakmus sauer, wird von Soda und Alkalien leicht gelöst und und aus den Lösungen durch Säuren wieder unverändert gefällt.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Nitrimins mit ammoniakhaltigem Alkohol (erhalten durch Sättigung von absolutem Alkohol mit trockenem NH_3-Gas), so fällt ein krystallinischer Niederschlag von orangegelber Farbe aus, welcher abgesaugt und über Kali getrocknet wird.

Die Analyse ergab das Vorliegen eines Ammoniumadditionsproduktes:

0,1576 g Sbst.: 0,2121 g CO_2, 0,0564 H_2O.
0,2182 g Sbst.: 30,1 ccm N (19°, 763 mm),

$C_8H_8N_2O_5S + NH_3$:

Ber.: C — 36,78 H — 4,21 N — 16,09.
Gef.: „ 36,70 „ 4,08 „ 16,05.

Das Additionsprodukt löst sich leicht in Wasser, durch Säurezusatz wird das Nitrimin zurückgewonnen. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Lösung des Salzes einen roten, Silbernitrat einen braunroten und Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Die Analyse des Bleisalzes gab kein genaues Resultat: Die Zahlen schwankten zwischen ein und zweibasischem Salz. Dagegen war das Silbersalz zweibasisch.

0,1722 g Sbst.: 0,7799 g Ag.

$C_8H_8N_2O_6SAg_2$:

Ber.: Ag. — 45,33, gef.: Ag. — 45,29.

Alkoholische Kalilösung fällt aus der alkoholischen Lösung des Nitrimins ein rotgelbes Salz, welches abgesaugt und über KOH getrocknet wird. Es ist stark hygroskopisch.

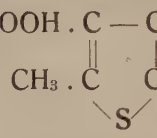
0,1927 g Sbst.: 0,1003 g K_2SO_4.

$C_8H_8N_2O_6SK_2$:

Ber.: K — 23,14, gef.: K — 23,36.

Die Darstellung eines Aethers durch Umsetzung des Kalium- oder Silbersalzes mit CH_3J gelang nicht.

2 Nitrimino 3 Keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäure.



5 g von 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäure [1]) wurden in 25 g Eisessig gelöst, und in die Lösung 5 g $NaNO_2$ allmählich unter Kühlung eingetragen. Es fällt eine braune Substanz, die abfiltriert und mit ganz wenig Wasser und dann mit viel Aether gewaschen wird. Das Nitrimin zersetzt sich im Capillarrohr über 100° allmählich ohne Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde die Substanz in einer Reibschale mit Aceton verrieben, abgesaugt und mit etwas Aceton und viel Aether gewaschen. Sie ist dann ganz rein. Da das Nitrimin sehr leicht verpufft, so wird es nicht im Schiffchen, sondern in einer Schicht von feingepulvertem Bleichromat gemischt verbrannt.

Analyse: 0,1825 g Sbst.: 0,2232 g CO_2, 0,0298 g H_2O.
0,1466 g Sbst.: 12,87 ccm N (17°, 763 mm).

$C_6H_4O_5N_2S$:

Ber.: C — 33,33, H — 1,85, N — 12,96.
Gef.: „ 33,35, „ 1,83, „ 12,87.

Das braungefärbte Nitrimin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether, kaum in Aceton. Alkoholisches Kali fällt aus der alkoholischen Lösung des Nitrimins das dreibasische Kaliumsalz:

0,1698 g K-Salz: 0,1279 g K_2SO_4

$C_6H_3O_6N_2SK_3$:

Ber.: K — 33,62, gef.: K — 33,80.

Die Blei- und Silbersalze des Nitrimins werden erhalten, wenn man seine wässerige Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und Bleiacetat, resp. Silbernitrat zugibt. Diese Salze explo-

[1]) A. Baravian, Inaugural-Dissertation, Berlin 1914.

dieren beim Erhitzen. Das Bleisalz wurde analysiert, indem es zuerst mit verdünnter H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt wurde und dann erst verascht. Mit konzentrierter Schwefelsäure explodiert die Substanz schon in der Kälte. Das Salz ist auch dreibasisch:

0,1388 g Bleisalz: 0,1170 g $PbSO_4$.

$(C_6H_3O_6N_2S)_2Pb_3$:

Ber.: Pb — 57,34, gef.: Pb — 57,57.

Einwirkung von Benzoylchlorid und para-Nitrobenzoylchlorid auf den 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.

1 Mol. Nitrimin wurde in konzentrierter Sodalösung gelöst und mit 3 Mol. Benzoylchlorid in einer Pulverflasche tüchtig geschüttelt. Nach längerem Stehen wird die ausgeschiedene graugrüne Masse mit Sodalösung, Wasser, dann absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Chloroform gelöst, mit Aether gefällt, die Fällung mit etwas Alkohol ausgekocht und mit Aether nachgewaschen. Sie krystallisiert dann in hexagonalen gelben Tafeln, die bei 193° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut.

Derselbe Prozess wurde mit para-Nitrobenzoylchlorid vorgenommen. Man löst aber zweckmässig zuerst das Nitrobenzoylchlorid in Aether. Die Reaktion verläuft hier schneller, und man braucht nicht erst das Gemisch stehen zu lassen. Im übrigen verfährt man, wie bei dem Benzoylchloridprodukt. Die Krystalle sind tafelförmig und schmelzen bei 162°.

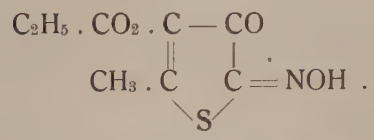
Analyse: 0,1582 g Sbst.: 0,2742 g CO_2, 0,0395 g H_2O.
0,1690 g Sbst.: 14,9 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{22}H_{16}O_{12}N_4S$:

Ber.: C — 47,16, H — 2,86, N — 10,00.
Gef.: „ 47,27, „ 2,79, „ 10,22.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Petrolaether.

2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiopen 4 carbonsäureaethylester.



6 g von 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäureester wurden in 10 ccm absoluten Alkohol gelöst und zu der lauwarmen Lösung 10 ccm Amylnitrit zugegeben. Unter Aufschäumen reagieren die Substanzen, und beim Abkühlen in Eis krystallisiert das Oxim in langen Nadeln aus. Man saugt die Substanz sofort ab, wäscht mit ganz wenig Alkohol und trocknet sie im Vacuumexsiccator. Die Ausbeute beträgt ca. 50 %. Aus der Mutterlauge wird beim Verdunsten noch etwas Substanz gewonnen.

Zur Analyse krystallisiert man die Substanz aus Alkohol und es scheiden sich dann hellgelbe Nadeln aus, die sich im Capillarrohr zwischen 110—130° allmählig zersetzten.

Analyse: 0,1861 g Sbst.: 0,3039 g CO_2, 0,0708 g H_2O.
0,1714 g Sbst.: 9,7 ccm N (21°, 764) mm).

$C_8H_9O_4NS$:

Ber.: C — 44,65, H — 4,18, N — 6,51.
Gef.: „ 44,53, „ 4,26, „ 6,56.

Das Oxim löst sich leicht in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petrolaether. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung der Substanz eine rotbraune Fällung. Im feuchten Zustande wird das Oxim an der Luft leicht zersetzt. Gegen Säuren ist es ziemlich beständig, durch mehrstündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit rauchender Salzsäure wird es kaum zersetzt. Von Alkalien wird es mit orange bis rotbrauner Farbe gelöst. Alkoholisches Kali fällt aus der alkoholischen Lösung des Oxims, ein schmutziggrünes Kaliumsalz, welches sich sofort in ein violettes hygroskopisches Salz umwandelt. HCl fällt aus der wässerigen Lösung des letzten Salzes eine rote Substanz, die sich mit intensiv roter Farbe in Alkalien und organischen Solventien (mit Ausnahme von Petrolaether) und

mit violetter Farbe in Wasser auflöst. Sie wurde zur Analyse in Aceton gelöst und mit Petrolaether gefällt. Sie verkohlt im Capillarrohr über 110°.

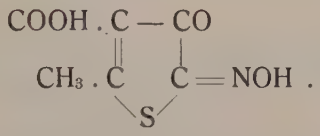
Analyse: 0,1638 g Sbst.: 0,2640 g CO_2, 0,0565 g H_2O.
0,1477 g Sbst.: 8,4 ccm N (19°, 758 mm).

Gefunden: C — 43,96, H — 3,86, N — 6,53.

Es wurden aus der alkoholischen Lösung der Substanz schön krystallisierte wasserlösliche Kalium-, Blei- und Silbersalze gefällt.

Das Oxim reagierte mit Natriumnitrit in Eisessiglösung unter Bildung des oben beschriebenen Nitrimins.

2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäure.



5 g von der 5 Thiotolen 3 oxy 4 carbonsäure werden in Methylalkohol gelöst, und 5—6 g Amylnitrit vorsichtig hinzugefügt. Unter Aufbrausen und Erwärmen reagieren die Flüssigkeiten, und beim Abkühlen (mit Eis) fallen feine grüne Krystalle aus, die mit Aether gewaschen werden. Die Mutterlauge wird durch Abdunsten konzentriert, und aus der Lösung durch Zugabe von Aether noch etwas Substanz gewonnen. Ausbeute 40—50 %. Die Substanz zersetzt sich im Capillarrohr bei 120—130 °.

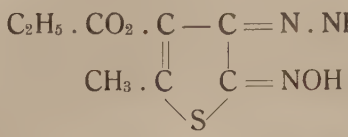
Analyse: 0,1521 g Sbst.: 0,2143 g CO_2, 0,0373 g H_2O.
0,1672 g Sbst.: 10,9 ccm N (18°, 747 mm).

$C_6H_5O_4N_5$:

Ber.: C — 38,50, H — 2,67, N — 7,48.
Gef.: „ 38,43, „ 2,74, „ 7,53.

Das Oxim löst sich leicht in Soda, Alkalien und Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Alkoholisches Kali fällt in der Kälte ein grüngraues Kaliumsalz.

Phenylhydrazon des 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.



5 g des 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureesters wurden in lauwarmen Eisessig gelöst und die gleiche Menge von Phenylhydrazin hinzugefügt. Die Reaktion ist sofort zu Ende, und nach etwas Wasserzusatz krystallisiert eine weisse Substanz aus, die abgesaugt und mit Wasser und hinterher mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen wird. Zur Analyse wird sie aus Alkohol umkrystallisiert und fällt dann in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° aus.

Analyse: 0,1632 g Sbst.: 0,3292 g CO_2, 0,0706 g H_2O.
0,1561 g Sbst.: 18,7 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{14}H_{15}O_3N_3S$:

Ber.: C — 55,08, H — 4,92, N — 13,77.
Gef.: „ 55,01, „ 4,84, „ 13,82.

Das Phenylhydrazon ist in Alkohol, Aether, Aceton und in Soda und Ammoniak leicht löslich.

Einwirkung von $NaNO_2$ auf das Phenylhydrazon des 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.

3 g des Phenylhydrazons wurden mit 5 g $NaNO_2$ in Eisessiglösung zusammengebracht. Die Substanzen reagieren sofort unter Erwärmen. Man gibt schnell viel Wasser zu, und es fällt eine hellrosa gefärbte feinkrystallinische Substanz. Zur Reinigung wird sie mit Soda gewaschen und mehrmals aus Aether unter Zusatz von einigen Tropfen Petrolaether umkrystallisiert. In reinem Zustande ist die Verbindung weiss und schmilzt bei 201°.

Analyse: 0,1498 g Sbst.: 0,3028 g CO_2, 0,0652 g H_2O.
0,1687 g Sbst.: 20,2 ccm N (18°, 759 mm).

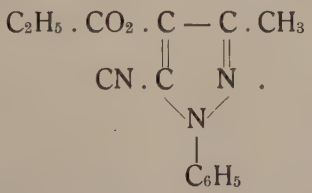
$C_{11}H_{13}O_3N_3S$:

Ber.: C — 55,08, H — 4,92, N — 13,77.
Gef.: „ 55,15, „ 4,87, „ 13,81.

Die Substanz ist in Ammoniak und NaOH löslich (fällt beim Ansäuern unverändert aus), nicht löslich in Soda. Von Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton wird sie leicht gelöst. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung, auch $FeCl_3$ und H_2SO_4 keine.

Diese Substanz wurde mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler $2^1/_2$ Stunden gekocht, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit HCl versetzt. Die abfiltrierte weisse Substanz wird in Soda gelöst und nochmals mit HCl gefällt. Zur Analyse wurde sie aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Schmelzpunkt 246°.

1 Phenylpyrazol 3 methyl 5 cyan 4 carbonsäureaethylester.



Das oben beschriebene Phenylhydrazon wurde in viel Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine weisse Substanz aus, die in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86° krystallisiert. Sie erwies sich als frei von Schwefel.

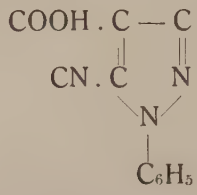
Analyse: 0,1825 g Sbst.: 0,4414 g CO_2, 0,0827 g H_2O.
0,1668 g Sbst.: 23,6 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$:

Ber.: C — 65,88, H — 5,10, N — 16,47.
Gef.: „ 65,96, „ 5,07, „ 16,41.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, in Alkalien und Säuren unlöslich. Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbes Eisensalz.

1 Phenylpyrazol 3 methyl 5 cyan 4 carbonsäure.



Der Phenylpyrazolester wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die Lösung wurde in einer Porzellanschale bis zur Trockne gedampft. Der Rückstand löste sich klar im Wasser. Durch verdünnte H_2SO_4 wurde eine feste weisse Substanz gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 247° zeigte.

Analyse: 0,1723 g Sbst.: 0,4005 g CO_2, 0,0605 g H_2O.
0,1583 g Sbst.: 25,4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{12}H_9O_2N_3$:

Ber.: C — 63,44, H = 3,96, N — 18,50.
Gef.: „ 63,39, „ 3,93, „ 18,50.

Zur Herstellung des Silbersalzes wurde die Substanz in verdünntem Ammoniak genau neutralisiert. Silbernitrat fällt dann ein weisses Salz:

0,1487 g Silbersalz: 0,0479 g Ag.

$C_{12}H_8O_2N_3Ag$:

Ber.: Ag — 32,33; gef.: Ag — 32,21.

Die weitere Verseifung des Nitrils zur Dicarbonsäure geschieht in der Weise, dass die Substanz in 6 % iger Natronlauge ($1^1/_2$ normal) am Rückflusskühler 1 Stunde gekocht wird. Beim Ansäuern und Kühlen mit Eis fällt in langen Nadeln eine weisse Substanz, welche zur Analyse nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 199—200°.

Analyse: 0,1645 g Sbst.: 16,3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$:

Ber.: N — 11,39; gef.: N — 11,32.

Zur sicheren Identifizierung wurde die Dicarbonsäure noch in die 1 Phenyl 3 methyl (pyrazol) 4 monocarbonsäure, die bei 193° schmilzt, durch Destillation verwandelt.[1])

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.

Substanz I.

4 g Nitrimin wurden in 40 g Eisessig suspendiert und allmählich unter Umschütteln mit 8 g Phenylhydrazin versetzt, bis sich alles gelöst hat (eventuell ganz wenig erwärmen). Beim Zusatz von einigen Tropfen Wasser und Abkühlen fällt in langen Prismen eine hellrosa gefärbte Substanz, die abgesaugt und mit möglichst wenig Alkohol gewaschen wird. Durch Wasserzusatz kann aus der Mutterlauge noch etwas Substanz gewonnen werden. Zur Analyse wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 138°.

Analyse: 0,1496 g Sbst.: 0,3479 g CO_2 0,0750 g H_2O.
0,1648 g Sbst.: 25,9 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{20}H_{21}O_3N_5$:

Ber.: C — 63,32, N = 5,54, N — 18,47.
Gef.: „ 63,42, „ 5,61, „ 18,05.

Die Substanz ist in den meisten organischen Solventien löslich (nicht in Petrolaether), ebenfalls in Soda und Ammoniak. $FeCl_3$ erzeugt in alkoholischer Lösung eine starke Blaufärbung. In konzentrierter H_2SO_4 gelöst, gibt die Substanz auf Zusatz von $FeCl_3$ eine starke blaugrüne Färbung. Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung ein grünes Salz, von $KMnO_4$ wird die Substanz schon in der Kälte oxydiert, ammoniakalische Silberlösung wird durch sie stark reduziert. Alle diese Eigenschaften sprechen für das Vorliegen einer Enolverbindung.

[1]) Bülow, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33, S. 3270.

Substanz II.

Die Substanz I wurde mit Alkohol versetzt und mit einigen Tropfen rauchender HCl auf dem Wasserbade am Rückflusskükler 20 Minuten gekocht. Es fiel in feinen Nadeln eine gelbweisse Substanz aus, die abgenutscht und zur Analyse noch mit Alkohol ausgekocht wurde. Sie schmilzt bei 175°.

Analyse: 0,1596 g Sbst.: 0,3911 g CO_2, 0,0713 g H_2O.
0,1612 g Sbst.: 27,1 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N_5$:

Ber.: C — 66,48, H — 5,26, N — 19,39.
Gef.: „ 66,84, „ 5,00, „ 19,16.

Die Substanz ist weder in den üblichen organischen Lösungsmitteln, noch in anorganischen Säuren und Alkalien löslich. In Eisessiglösung reduziert sie $KMnO_4$ beim schwachen Erwärmen.

Nitrosoderivat von I und II.

1 g der Substanz I (resp. II) wird in 20 ccm (resp. 50 ccm) warmen Eisessig gelöst, und zu der noch lauwarmen Lösung 2 g $NaNO_2$ unter sofortiger Eiskühlung zugegeben. Man verreibt die Substanz tüchtig und gibt Wasser zu. Es fällt eine gelbe Masse, die abfiltriert, sehr gut mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator im Vaccuum bis zum nächsten Tage getrocknet wird. Dann wird die Substanz in kleinen Mengen im Reagensglase in kaltem Chloroform gelöst, von den etwa vorhandenen Wasserspuren schnell abfiltriert und sofort mit der dreifachen Menge Aether geschüttelt. Es fällt die reine krystallinische Substanz aus, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und 2 Stunden im Vacuum getrocknet wird. Schmelzpunkt 110—111°.

Analyse: 0,1710 g Sbst.: 0.3871 g CO_2, 0,0686 g H_2O.
0,1688 g Sbst.: 31,6 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{20}H_{18}O_3N_6$:

Ber.: C — 61,54, H — 4,61, N — 21,54.
Gef.: „ 61,73 „ 4,49 „ 21,56.

Die Substanz ist an der Luft, besonders im feuchten Zustande, leicht zersetzlich. Sie löst sich in Alkohol, Chloroform, Aceton — nicht in Aether, H_2O.

Beim längeren Kochen der Substanz mit wässerigem Alkohol, wandelt sie sich in eine neue um, deren Schmelzpunkt bei 74° liegt.

Substanz III.

Kocht man die Substanz II mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler eine Stunde lang, so krystallisiert nach dem Erkalten ein gelbweisses Kaliumsalz, das abgesaugt, in Wasser gelöst und mit HCl versetzt wird. Die gefällte Substanz wird getrocknet und aus viel Alkohol umkrystallisiert (eventuell mit H_2O gefällt). Sie schmilzt bei 237°.

Analysen: 0,1428 g Sbst.: 0,3159 g CO_2, 0,0582 g H_2O.
0,1569 g Sbst.: 0,3465 g CO_2, 0,0609 g H_2O.
0,1438 g Sbst.: 21,6 ccm N (25°, 764 mm).
0,1705 g Sbst.: 25,8 ccm N (20°, 757 mm).

Gef.: C — 60,33 u. 60,23, H — 4,56 u. 4,34, N — 16,93 u. 17,28.

Die Titration mit NaOH ergab für eine einbasische Säure das Molekulargewicht 354:

0,1490 g Sbst. entsprechen 4,21 ccm $^1/_{10}$ normaler NaOH.

Die Substanz ist in verdünntem Ammoniak löslich, nicht in Soda, schwer löslich in Aether, Eisessig, Alkohol. $FeCl_3$ gibt in alkoholischer Lösung keine Färbung. Von $KMnO_4$ in Eisessiglösung wird die Substanz in der Wärme reduziert.

Substanzen IVa und IVb.

Die Substanz I wurde mit 15%iger Natronlauge 10—15 Minuten tüchtig gekocht. Nach Zusatz von HCl fällt eine amorphe Masse aus. die abfiltriert und getrocknet wird. Zuerst wurde die Masse als einheitliches Produkt betrachtet und behandelt, aber später stellte sich heraus, dass ein Teil der Substanz in Aether löslich war. Die trockene Masse wurde deshalb mit Aether gut verrieben und filtriert. Der in Aether unlösliche Teil (Substanz IVa) wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist cremegelb gefärbt und schmilzt bei 221°. Die Analysen stimmen gut auf die Formel $C_{15}H_{12}O_3N_4$:

0,1427 g Sbst.: 0,3193 g CO_2, 0,0542 g H_2O.
0,1507 g Sbst.: 25,9 ccm N (27°, 756 mm).

Ber.: C — 60,81, N — 4,06, N — 18,99.
Gef.: „ 61,02 „ 4,25 „ 19,03.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung der Substanz eine Blaufärbung. In Soda ist die Substanz leicht löslich.

Der aetherunlösliche Teil (Substanz IVb) wird nach dem Abdunsten von Aether aus Alkohol umkrystallisiert. Er hat eine olivegelbe Farbe und schmilzt bei 238°. Mit $FeCl_3$ gibt er in Alkohol eine schwache braune Färbung. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{12}O_5N_4$:

0,1608 g Sbst.: 0,3224 g CO_2, 0,0519 g H_2O.
0,1548 g Sbst.: 23,8 ccm N (26°, 760 mm).

Ber.: C — 54,88, H — 3,66, N — 17,07.
Gef.: „ 54,68, „ 3,61, „ 17,11.

Bei der Titration mit NaOH bekam man für eine einbasische Säure das Molekulargewicht 314: 0,1374 g Sbst. entsprechen 4,38 ccm $^1/_{10}$ normaler NaOH.

Substanz V.

Wenn man das Gemisch voriger Substanzen mit Alkohol versetzt und mit einigen Tropfen HCl am Rückflusskühler 15—20 Minuten kocht, so fällt eine gelbe krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 249°. Zur Analyse wird sie mit Alkohol gut ausgekocht. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{12}H_9O_2N_3$:

0,1479 g Sbst.: 0,3446 g CO_2, 0,0535 g H_2O.
0,1644 g Sbst.: 26,6 ccm N (21°, 758 mm).

Ber.: C — 63,44, H — 3,95, N — 18,50.
Gef.: „ 63,54 „ 4,05 „ 18,41.

Bei der Titration mit NaOH bekam man für eine einbasische Säure das Molekulargewicht 261: 0,1325 g Sbst.: entsprechen 5,07 ccm NaOH ($^1/_{10}$ normal).

Die Substanz ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in Aceton und Eisessig. Von Soda wird sie leicht aufgenommen. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung, $KMnO_4$ wird von der Substanz in Sodalösung reduziert. Mit HNO_2 bekommt man eine orangegelbe, wasserlösliche Substanz, wahrscheinlich ein Nitrosoderivat.

Nebenprodukt der Substanz V.

Bei der Gewinnung der vorigen Substanz fällt aus dem abfiltrierten Alkohol beim Abkühlen eine gelblich-weisse Substanz vom Schmelzpunkt 177°. Sie lässt sich gut aus Alkohol in kurzen Nadeln umkrystallisieren und ist in Soda und Ammoniak löslich.

Analyse: 0,1727 g Sbst.: 0,3760 g CO_2, 0,0673 g H_2O.
0,1694 g Sbst.: 23,7 ccm N (20°, 759 mm).
Gefunden: C — 59,38, H — 4,36, N — 16,02.

Substanz VI.

Beim Kochen der Substanz V mit 8 %iger Natronlauge am Rückflusskühler entweicht Ammoniak, und die Substanz löst sich. Nachdem die Substanz 2½ Stunden gekocht wurde, wird die Lösung abgekühlt und mit HCl versetzt. Es fällt eine hellgelbe Substanz vom Schmelzpunkt 213° aus. Zur Analyse wird sie aus verdünntem Alkohol (75—80 %) mit Wasser gefällt.

Die Analysen gaben auf die Formel $C_9H_8O_2N_2$ stimmende Zahlen:

0,1465 g Sbst.: 0,3287 g CO_2, 0,0570 g H_2O.
0,1638 g Sbst.: 22,8 ccm N (20°, 761 mm).
Ber.: C — 61,33, H — 4,54, N — 15,91.
Gef.: „ 61,20, „ 4,35, „ 15,98.

Bei der Titration mit NaOH bekam man für eine einbasische Säure das Molekulargewicht 176: 0,1638 g Sbst. entsprechen 9,83 ccm NaOH (1/10 normal).

Die Substanz ist in heissem Wasser und in Soda löslich, ebenfalls in Aceton, Chloroform, Essigaether, verdünntem Alkohol und geschmolzenem Naphtalin — nicht in Aether, Benzol, absolut. Alkohol. Auf Lakmuspapier reagiert sie sauer. Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine schwache Braunfärbung. Von $KMnO_4$ in Sodalösung wird sie nicht verändert, von Zink weder in saurer (Eisessig) noch in alkalischer (NaOH) Lösung reduziert.

Man kann die Substanz VI auch aus der Substanz II erhalten, wenn man sie mit 8 %iger NaOH am Rückflusskühler 3 ½ Stunden kocht und nach dem Erkalten mit HCl fällt.

Neue in dieser Arbeit beschriebene und analysierte Substanzen.

1. 5 Thiotolen 3 oxy carbonsäureester (neue Darstellungsmethode).
2. Amid der α Acetylthiotetronsäure.
   α Acetylthiotetronsäure.
3. 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.
   Ammoniumadditionsprodukt desselben.
   Silbersalz.
   Kaliumsalz.
4. 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäure.
   Kaliumsalz.
   Bleisalz.
5. Benzoylchloridderivat von 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.
6. Nitrobenzoylderivat desselben.
7. 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester.
8. 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäure.
9. Phenylhydrazon des 2 Isonitroso 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureesters.
10. Isomeres desselben.
11. 1 Phenylpyrazol 3 methyl 5 cyan 4 carbonsäureaethylester.
12. 1 Phenylpyrazol 3 methyl 5 cyan 4 carbonsäure.
    Silbersalz.
13. Produkte der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2 Nitrimino 3 keto 5 methyldihydrothiophen 4 carbonsäureester und Derivate:
    Substanz I: $C_{20}H_{21}O_3N_5$.
    Substanz II: $C_{20}H_{19}O_2N_5$.
    Nitrosoderivat von I und II: $C_{20}H_{18}O_3N_6$.
    Substanz IV a: $C_{15}H_{12}O_3N_4$.
    Substanz IV b: $C_{15}H_{12}O_5N_4$.
    Substanz V : $C_{12}H_9O_2N_3$.
    Substanz VI : $C_9H_8O_2N_2$.

II.

Ueber die Beziehungen zwischen Rotationsdispersion und Absorption optisch aktiver Substanzen.

Theoretischer Teil.

In einer Reihe von Abhandlungen, welche aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel hervorgingen und Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen zum Gegenstand hatten, wurden auch einige Substanzen beschrieben, die eine sogenannte „relativ anomale Rotationsdispersion" aufweisen. Es waren das die besonders in der VIII. Abhandlung von Rupe (Lieb. Ann. 429, S. 327, Jahrg. 1915) behandelten 4 Körper: der 2,6-Dimethylundecatrien — 2, 8, 10 (Allylderivat aus Citronellal) und der 2,6 Dimethyloctadien — 2,7 — benzol — 8 (Phenylderivat aus Citronellal), welche beide in der Arbeit von Jaeger[1]) genau beschrieben worden sind; ferner der von Busolt[2]) dargestellte β Phenylzimtsäurementhylester (Diphenylacrylsäurementhylester und der schon von Haller[3]) gefundene aber erst von Iselin[4]) optisch genau untersuchte Diphenylmethylencampher.

Nach Biot besteht die anomale Rotationsdispersion einer Substanz darin, dass die Drehung der Polarisationsebene mit zunehmender Brechbarkeit der Strahlen nicht regelmässig steigt, sondern bei irgend einer zwischen dem roten und violetten Ende des Spektrums liegender Farbe ein Maximum aufweist oder wenn die Drehung für eine Anzahl der Strahlen die gleiche ist.

Als relativ anomal wurden von Rupe diejenigen Rotationsdispersionen bezeichnet, bei welchen zwar die spezifischen Drehungen mit steigender Brechbarkeit zunehmen, die aber eine beträchtlich verschobene „charakteristische Wellenlänge"[5]) haben

[1]) Rupe und Jaeger, Lieb. Ann. 402 (1913), S. 149.

[2]) Busolt E., Ueber den Einfluss der negativen Reihe auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Inaug.-Dissert. der Universität Basel, 1909.

[3]) Haller et Bauer, Compt. rend. 142 (1906), p. 975.

[4]) Lieb. Ann. 409 (1915), S. 530, Fussnote.

[5]) Diese Wellenlänge ist eine Funktion der für jede Körperklasse charakteristischen konstanten Dispersionsdifferenz.
Näheres: A. Hagenbach, Ztschr. f. physikal. Chemie, 89 (1915), S. 582.

(um mehr als $\pm$ 10 $\mu\mu$ von der für die zugehörige Körperklasse geltenden normalen abweichend). In diesem Sinne drehen auch die vier oben erwähnten Körper relativ anomal. A. Hagenbach [1]) hat gezeigt, wie man sofort erkennen kann, ob eine Rotationsdispersionskurve normal oder anomal verläuft: man trägt in einem Koordinatensystem die Logarithmen der spezifischen Drehungen $[\alpha]$ als Funktionen der Wellenlängen der benutzten Lichtarten in $\mu\mu$, oder aber man trägt $[\alpha]$ als Funktion von ν^2 ($\nu = \frac{1}{\lambda}$) auf. Ist die Dispersion normal, so erhält man entweder eine gerade Linie oder eine Linie von schwacher Krümmung. Von den 4 Körpern darf auch der Diphenylmethylencampher, bei welchem die charakteristische Wellenlänge am meisten verschoben ist (um 89,8 $\mu\mu$) noch nicht als vollständig anomal drehend bezeichnet werden, da seine Kurve bei $[\alpha]$ als Funktion von ν^2 noch nicht über ein Maximum geht, sondern bloss einen Wendepunkt hat.

Unlängst hat Tschugaeff [2]) die Fragen diskutiert, worauf anomale Rotationsdispersion zurückgeführt werden könnte. Nach ihm sind hierbei zwei Möglichkeiten vorhanden: erstens kann man annehmen, dass die Anomalie durch Superposition von verschiedenen Arten normal dispergierender Molekeln (Isomere, Tautomere, Polymere) mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, welche verschiedene Dispersion und entgegengesetzte Drehung aufweisen, hervorgerufen werden. Zweitens aber kann man hier mit dem Typus der anomalen Rotationsdispersion zu tun haben, welche schon von A. Cotton [3]) beobachtet worden ist und welche in der nächsten Nähe des Absorptionsbandes auftritt. Sollte demnach bei manchen farblosen Substanzen ein Absorptionsmaximum in dem ultravioletten Teil des Spektrums zu dem sichtbaren Spektralgebiete ziemlich nahe gerückt sein, so könnte man annehmen, dass gerade durch diesen Grund der aussergewöhnlich steile Verlauf der entsprechenden Rotationsdispersionskurve bedingt wird.

[1]) Ibid.

[2]) Tschugaeff, Zeitschr. für physikal. Chemie, 76 (1911), S. 469; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 44 (1911), S. 2023; ibid. 45 (1912), S. 2759.

[3]) A. Cotton, Ann. d. Chim. Phys. 8 (Sér. 7), p. 345 (1896).

Was den ersten Punkt anbetrifft, so ist die Möglichkeit der Superposition schon von Rupe in der erwähnten Abhandlung als sehr unwahrscheinlich abgelehnt worden.

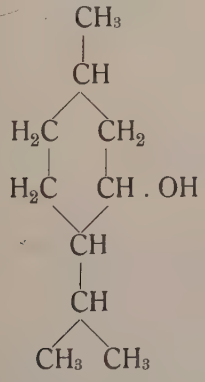
Was nun das Cotton'sche Phänomen anbelangt, so hat Tschugaeff[1]) bei einigen Terpenderivaten ein Drehungsmaximum in der Nähe des Absorptionsstreifens beobachtet, doch war der Streifen bereits im sichtbaren Spektrum, was noch keinen Beweis für die Richtigkeit der von ihm für die farblosen Substanzen aufgestellten Behauptung liefert.

Um weitere Aufklärungen zu dieser wichtigen Frage zu bringen, habe ich unter Anleitung von Herrn Prof. A. Hagenbach im physikalischen Institut der Universität Basel eine Reihe von optisch aktiven Substanzen spektrographisch untersucht, in erster Linie die vier erwähnten relativ anomal drehenden Körper. Daneben wurden Körper untersucht, die jenen chemisch nahe stehen, aber eine durchaus normale Rotationsdispersion aufweisen.

Die von mir untersuchten Verbindungen sind:

Menthylderivate:

Mentholformel:

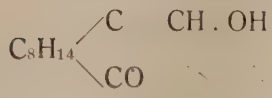


1. Isopropylessigsäure-menthylester: $M . O . CO . CH_2 . CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$
   (M = Menthylgruppe).
2. Hydrozimtsäure-menthylester: $M . O . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.
3. α Phenylzimtsäure-menthylester: $M . O . CO . C(C_6H_5) = CH . C_6H_5$.
4. β Phenylzimtsäure-menthylester: $M . O . CO . CH = (C_6H_5)_2$.

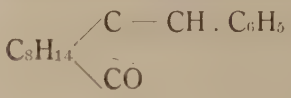
[1]) Tschugaeff u. Ogorodnikoff, Ztschr. f. physikal. Chemie, 74 (1910), S. 503.

Campherderivate:

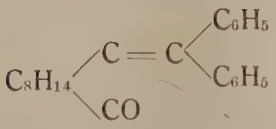
1. Oxymethylencampher:



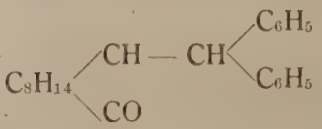
2. Phenylmethylencampher:



3. Diphenylmethylencampher:



4. Diphenylcamphomethan:



Citronellalderivate:

1. Aethylderivat: 2,6 — Dimethyl — 2,8 — decadien:

$$(CH_3)_2 . C = CH . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CH = CH . CH_3.$$
$$\dot{C}H_3$$

2. Allylderivat: 2,6 — Dimethyldecatrien — 2,8,10:

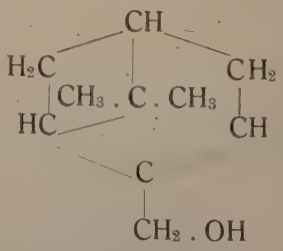
$$(CH_3) . C_2 = CH . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CH = CH . CH = CH_2.$$
$$\dot{C}H_3$$

3. Phenylderivat: 2,6 — Dimethyloctadien — 2,7 — Benzol — 8:

$$(CH_3)_2 . C - CH . CH_2 . CH_2 . CH . CH - CH . C_6H_5.$$
$$\dot{C}H_3$$

Myrthenylderivate:

Myrthenolformel:



1. Buttersäure - myrthenylester: $M . O . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$
   (M = Myrthenylgruppe).
2. Crotonsäure - myrthenylester: $M . O . CO . CH = CH . CH_3$.
3. Hexahydrobenzoësäure - myrthenylester: $M . O . CO . C_6H_{11}$.

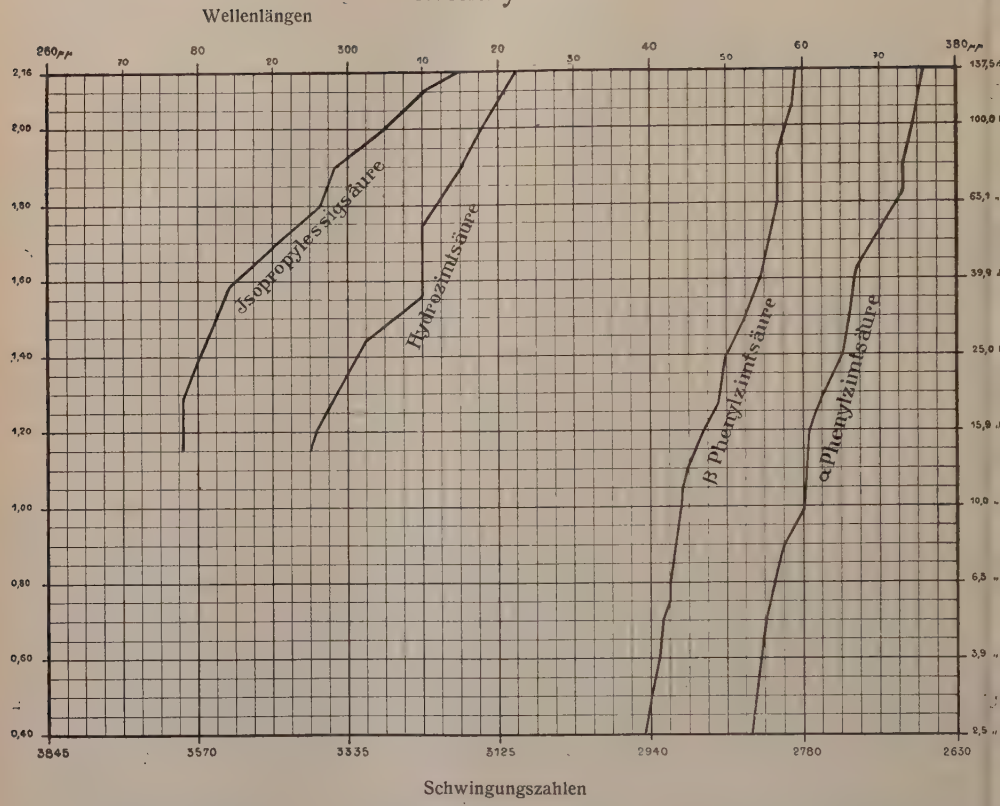
Von den untersuchten Substanzen hat keine ein selektives Absorptionsvermögen gezeigt, sondern in allen Fällen verlief die Absorptionskurve bis ins äusserste Ultraviolett mehr oder weniger kontinuierlich. Dabei ist aber zu bemerken, dass natürlich bei den in Benzol gelösten Körpern kein Beweis vorliegt für Wellenlängen, die kürzer sind als 270 $\mu\mu$. Denn wenn kleinere Wellenlängen wieder durchgingen, so würden sie von Benzol (bei 2,5 mm Schichtdicke) absorbiert.

In den folgenden Tabellen werden die Absorptionskurven der untersuchten Körper wiedergegeben. Das Koordinatensystem besteht aus den Logarithmen der Schichtdicke (die in Millimetern gemessen ist) als Funktion der Wellenlänge (in $\mu\mu$ gemessen). Zur bequemeren Orientierung haben die Tabellen eine doppelte Skala: oben sind die Wellenlängen angegeben, unten die entsprechenden Schwingungszahlen.

Manche Kurven verlaufen zickzackförmig. Doch wird dies bedingt durch die Verwendung des Eisenspektrums als Lichtquelle statt kontinuierlichen Lichtes: denn die Eisenlinien haben sehr verschiedene Intensität, und je nachdem sich bei beginnender Absorption eine starke oder schwache Linie vorfindet, kann sie auf der photographischen Platte noch zur Wirkung kommen oder nicht. Das führt zum steileren Ansteigen oder Verflachen der Kurven an der betreffenden Stelle. Es wäre demnach erlaubt, die Zickzack auszugleichen, doch ist es ohne Einfluss auf die Verwertung unserer Resultate, und gleichzeitig kann man daraus die Grösse der Fehler ersehen.

Bei den Menthylestern verläuft die Absorptionskurve am gleichmässigsten für die beiden Phenylzimtsäureester. Bei ihnen zeigt sich deutlich die Zunahme des ungesättigten Charakters, denn beide sind um 50—60 $\mu\mu$ weiter als die ungesättigten Ester nach dem sichtbaren Spektrum verschoben. Hätte das Cotton'sche Phänomen hier seine Gültigkeit, so müsste die Absorptionskurve des β-Esters weiter nach dem sichtbaren Spektrum verschoben sein als die des α-Esters, denn ersterer zeigt eine bedeutende relativ anomale Rotationsdispersion: die charakteristische Wellenlänge ist bei ihm um 70 $\mu\mu$ verschoben. In Wirklichkeit aber ist der

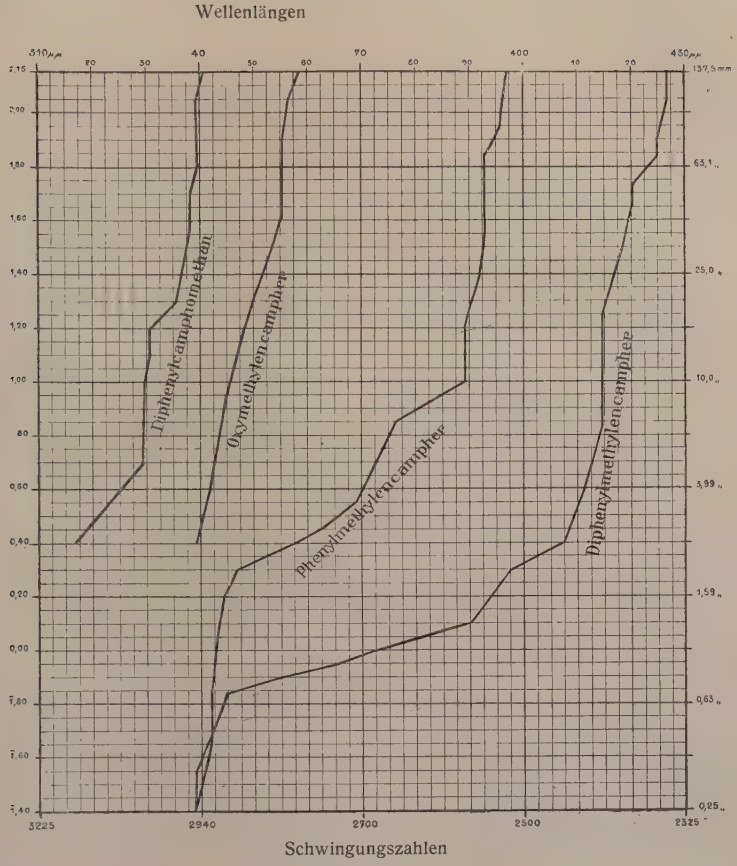
TABELLE I. Menthylester.



Fall umgekehrt. Ueberdies zeigt die Kurve des β-Esters nicht die geringste Andeutung zu einer selektiven Absorption.

Campherderivate. Die Absorptionskurve des Oxymethylencamphers verläuft sehr gleichmässig. Dasselbe kann gesagt werden von der Kurve des gesättigten Diphenylcamphomethans, welche, gemäss dem saturierten Charakter dieser Verbindung, um ca. 20 $\mu\mu$ weiter nach dem Ultraviolett verschoben ist. Die Kurven des Phenylmethylencamphers (Benzalcamphers) und des Diphenylmethylencamphers zeigen in ihren mittleren Teilen (von 345 $\mu\mu$ bis 390 $\mu\mu$) bedeutende Krümmungen, die als Ansätze zur selektiven Absorption betrachtet werden könnten. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dass sich hier zwei Kurven addiert haben,

TABELLE II. Campherderivate.



von welchen die eine selektiv verläuft. Das eine Ende dieser Absorptionsbande müsste dann bei 343 resp. 346 $\mu\mu$ liegen, das andere Ende in die kontinuirliche Absorption hineinragen. Bei sehr verdünnten Lösungen verschwindet schliesslich die Absorption in der Bande, aber die kontinuierliche bleibt noch bestehen.

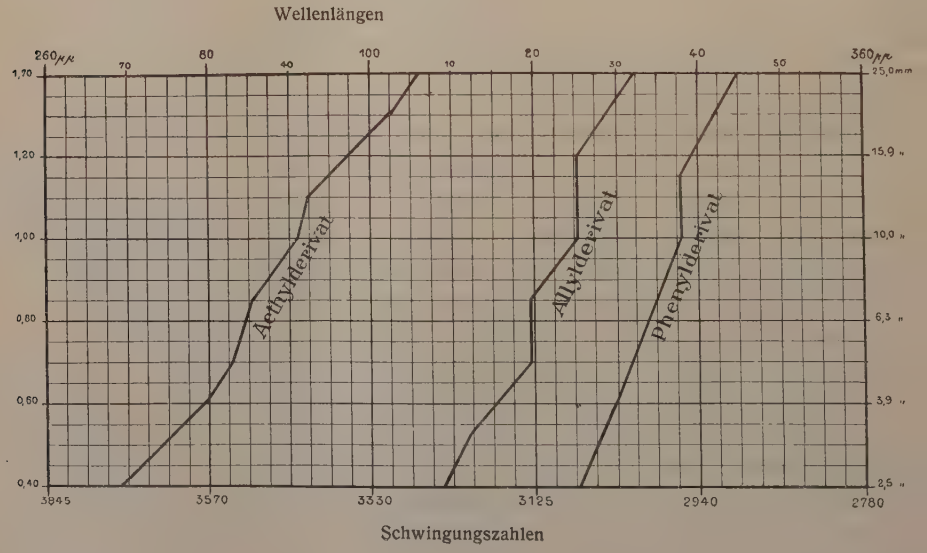
Die Absorptionskurve des Phenylderivates gleicht insofern der des Diphenylderivates, als sie beide bei kleineren Schichtdicken an der gleichen Stelle beginnen, nachher eine längere Strecke etwas flach verlaufen um bei höhern Schichtdicken wieder gleich-

mässig und steil zu steigen. Beide Körper absorbieren bei grosser Konzentration bereits im violetten Teil des Spektrums (bei 397 resp. 427 $\mu\mu$).

Von allen von mir untersuchten Verbindungen hat der Diphenylmethylencampher die stärkste relativ anomale Rotationsdispersion, sie liegt wohl schon an der Grenze zur vollständig normalen. Wenn hier das Cotton'sche Phänomen zutreffen würde, so steht einer Verallgemeinung dieses Befundes die Tatsache entgegen, dass die Absorptionskurve des Phenylmethylencamphers ganz analog verläuft. Die Rotationsdispersion dieses letzteren Körpers ist aber vollständig normal (die $\lambda\alpha$ ist bei ihm um nur 3 $\mu\mu$ verschoben) und wird nicht im geringsten beeinflusst durch die Krümmung der Absorptionskurve und durch ihre Lage im sichtbaren Teil des Spektrums.

Die Absorptionskurven der ungesättigten Citronellalderivate, des Allyl- und Phenylkörpers, unterscheiden sich von der Kurve des Aethylderivates dadurch, dass sie um 35 resp. 45 $\mu\mu$ nach dem Sichtbaren verschoben sind. Beide Körper drehen relativ anomal ($\lambda\alpha$ um 25 resp. 50 $\mu\mu$ verschoben), trotzdem bleiben noch beide um 150 $\mu\mu$ von dem Messungsbereich der Polarisationskurve zurück.

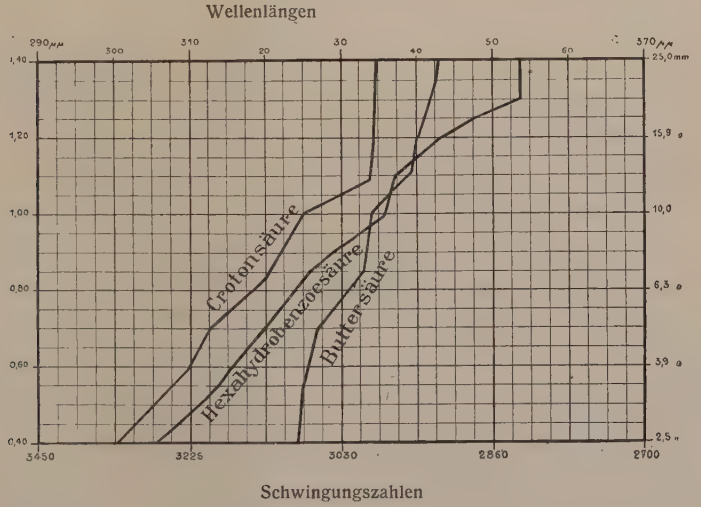
TABELLE III. **Citronellalderivate.**



Wenn man diese Kurven mit denen der Myrthenolderivate vergleicht, so sieht man, dass die vollständig normal drehenden Myrthenolester genau so stark absorvieren, wie die relativ anomalen Citronellalderivate. Also auch in diesem Falle kann die Anomalie der beiden Körper nicht durch das Cotton'sche Phänomen bedingt werden.

Bei den Myrthenolderivaten ist nur die Tatsache zu verzeichnen, dass die ungesättigte Crotonsäure merkwürdigerweise etwas weniger absorbiert als die gesättigte Buttersäure.

TABELLE IV. **Myrthenylester.**



Nach allem was hier gesagt wurde, kann man zu dem Schlusse gelangen, dass das Cotton'sche Phänomen zur Erklärung der anomalen Rotationsdispersion nicht herangezogen werden kann.

Ferner ist es ersichtlich, dass in allen Fällen, mit Ausnahme des Crotonsäure-myrthenylesters, die Verschiebung des Absorptionsbandes nach rot proportional dem ungesättigten Charakter der Verbindungen verläuft.

Experimenteller Teil.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Abkömmlinge des Citronellals, wurden nach der allgemeinen Methode von Rupe und Jaeger[1]) dargestellt. Durch Einwirkung von Grignard'schen organomagnesischen Halogenverbindungen auf Citronellal erhielt man Carbinole, die beim Erwärmen mit Phosphortribromid in Monobromide umgewandelt wurden. Durch Kochen mit Natriumalkoholat wurde dann Bromwasserstoff abgespaltet.

Auf diese Weise wurden 3 Kohlenwasserstoffe dargestellt: das 2,6-Dimethyl-2,8-decadien (Citronellal und Aethylmagnesiumbromid), das 2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10 (Citronellal und Allylmagnesiumbromid), das 2,6-Dimethyloctadien-2,7-benzol 8 (Citronellal und Phenylmagnesiumbromid).

Der letztere Körper hatte, trotzdem er nach oft wiederholtem Fraktionieren unter 11 mm Druck bei 154° siedete, eine kleinere Drehung als der von Rupe und Jaeger beschriebene Körper. Zwei Kohlenwasserstoffe die aus zwei verschiedenen Sendungen von Citronellal dargestellt wurden, zeigten genau dieselbe optische Drehung. Die Polarisation war

	C	D	E	F
α_{20}	— 36,72°,	— 47,96°,	— 58,70°,	— 81,66°.
$[\alpha_{20}]$	— 41,00°,	— 53,95°,	— 65,54°,	— 91,17°.

Der Benzalcampher wurde nach Hallers[2]) Angaben aus Natriumcampher und Benzahldehyd dargestellt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wurde dadurch vereinfacht, dass die Verunreinigungen mit Wasserdampf abdestiliert wurden, wobei der reine Beanzahlcampher zurückblieb. Zur optischen Reinheit muss der Körper einigemal aus Alkohol umkrystallisiert werden, bis der rosafarbige Schimmer vollständig verschwindet.

[1]) Rupe, Lieb. Ann. 402 (1913), S. 149. Jaeger: Ueber optisch-active Kohlenwasserstoffe aus Citronellal. Inaug.-Diss. Basel.

[2]) Haller, Compt rend. 113 (1891) p. 22.

Die Synthese von Diphenylmethylencampher ist schon früher vou Haller und Bauer[1]) ausgeführt worden. Sie stellten zuerst aus Campher und Natriumamid eine aetherische Lösung von Natriumcampher dar und liessen darauf Benzophenon einwirken.

Es gelang mir, den Körper nach einer andern Methode darzustellen, wobei die zuweilen etwas umständliche Anwendung von Natriumamid umgangen wird. Diese Methode ist analog dem Verfahren zur Darstellung von Benzalcampher nach Haller.

40 g Campher werden in einem Rundkolben in absolut trockenem Toluol (100 g) gelöst und in die Lösung 4 g Na hineingebracht. Der Rundkolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen von Na erhitzt. Es tritt eine starke Reaktion ein, die Flamme wird abgestellt und nur zu Ende der Reaktion wird eine kurze Weile erhitzt, bis das Na vollständig verschwindet. Den Natriumcampher lässt man im Wasserstoffstrom erkalten, giesst dann die Hauptmenge des Tolulols ab und bringt die Substanz mit 25 g Benzophenon, welche in etwas Tolulol gelöst sind, zusammen. Das Gemisch wird kurze Zeit tüchtig geschüttelt und dann im Oelbade am Rückflusskühler bei 120—130° 3 Stunden erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasserdampf destilliert, wobei Campher Borneol, Toluol und andere flüchtige Bestandteile überdestillieren und im Kolben der Dyphenylmethylencampher zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird das Wasser abgegossen, und das Produkt aus heissem Alkohol umkristallisiert. Es ist identisch mit dem von Haller und Bauer dargestellten Körper. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 113,5°. Ausbeute 32 g. In genau 10 %iger Benzollösung wurde für α_D^{20} gefunden + 21,67°. Rupe und Iselin[2]) fanden für ein mittelst Natriumamid dargestelltes Präparat unter gleicher Bedingung: α_D^{20} + 21,77°.

Diphenylcamphomethan wurde ebenfalls von Haller und Bauer erhalten und beschrieben[3]) Sie gewannen den Körper nach zwei Methoden: erstens durch Reduktion des Diphenylmethylencamphers mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung; zweitens

[1]) Haller et Bauer, Compt. rend. 142 (1906), p. 975.
[2]) Rupe und Iselin, Lieb. Ann. 409, S. 330.
[3]) Haller et Bauer, Compt. rend. 142 (1906), p. 965.

durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalcampher. Nach beiden Methoden erhielten sie einen weissen kristallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 106—107° lag. Der Körper hatte keine konstante Drehung, sondern die einzeln dargestellten Portionen drehten verschieden und zwar + 62°, + 40° 29' und + 80° 10'.

Ich arbeitete nach den Angaben von Haller und Bauer. 5 g Diphenylmethylencampher wurden in einer Pulverflasche in 50 ccm 85 % igen Alkohol in der Wärme gelöst und hierzu 40 g 4 %iges Natriumamalgam unter beständigem Umrühren und leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade (60—70°) allmählich hineingetragen. Bereits nach dem Verlauf von 1½ bis 2 Stunden verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, nach 3 Stunden ist die Reaktion schon sicher beendet. Nach dem Erkalten und eventuellem Zusatz von etwas Wasser kristallisiert eine weisse Substanz aus, die abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wird. Nach zweimaligem Umkristallisiren ist die Substanz vollständig analysenrein. Sie erscheint in Form von prachtvollen Kristallen, anscheinend 4-seitigen Prismen mit abgeschrägten Ecken, vom Schmp. 135,5 bis 136,5°.

Denselben Körper erhielt ich auch nach der zweiten Methode. Zu einer Lösung von 40 g Benzalcampher in 300 ccm absoluten Aether liess ich unter beständigem Umrühren eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (dargestellt nach Grignard aus 5 g Magnesium und 32 g Phenylbromid) langsam zutropfen. Es tritt eine schwache Reaktion ein, und die Lösung wird 9—10 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Sieden erwärmt. Nachher wird sie auf Eis gegossen, das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, in Aether aufgenommen, über $MgSO_4$ getrocknet und der Aether abdestilliert. Die im Kolben zurückbleibende dickflüssige Masse wird unter vermindertem Druck im Luftbade destilliert. Die über 225° destillierende Fraktion wird aus heissem Alkohol einigemal umkristallisiert. Der kristallinische weisse Körper ist identisch mit dem bei 135,5—136,5° schmelzendenKörper, was auch durch die Schmelzpunkt-Mischprobe bewiesen wird. Die Substanz wurde analysiert und die Analyse stimmt auf die empirische Formel $C_{23}H_{26}O$.

Analyse: 0,1667 g Sbst.: 0,5301 g CO_2, 0,1213 g H_2O.
$C_{23}H_{26}O$:

Ber.: C — 86,79, H — 8,15.
Gef.: „ 86,72, „ 8,14.

Nach der Analyse und nach der Synthese muss ein Körper von der Konstitution des Diphenylcamphometans vorliegen. Worauf der Unterschied zwischen den von Haller und von mir gefundenen Substanzen beruht, lässt sich nicht sagen. Da bei der Synthese ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, so ist hier natürlich die Bildung von wenigstens 2 Körpern möglich. Während ich beidemal einen und denselben Körper erhielt, scheint Haller verschiedene Substanzen erhalten zu haben, was auch aus den verschiedenen Drehungen der einzelnen Portionen erfolgt.

Polarisation des durch Reduktion mit Natriumamalgam erhaltenen Körpers:

Polarisation	C	D	E	F	F—C	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α_{20} in 10 %iger Benzollösung	+1,34°	+1,78°	+2,15°	+3,04°	18,92	2,25	600,8
$[\alpha]_{20}$	+15,03°	+19,87°	+24,01°	+33,95°			

$d\ \frac{20}{4} = 0{,}8954$

Polarisation des durch die Grignard'sche Synthese erhaltenen Körpers:

Polarisation	C	D	E	F	F—C	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α_{20} in 10 %iger Benzollösung	+1,33°	+1,73°	+2,09°	+2,94°	17,92	2,21	610,8
$[\alpha]_{20}$	+14,85°	+19,32°	+23,34°	+32,83°			

$d\ \frac{20}{4} = 8955$

Die übrigen Substanzen wurden mir von Herrn Prof. Rupe zur spektrographischen Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Der physikalische Teil der Arbeit wurde mit Hilfe eines Quarzspektrographen von Schmidt und Haensch ausgeführt. Die optischen Gläser bestanden aus zwei einfachen Quarzlinsen (Brennweite des Collimators: 22,55 cm, des Okulars: 24,10 cm) und einem Cornu'schen Prisma. Die Films wurden in der Casette auf die experimentell ermittelte Bildfläche aufgepresst. Durch eine Schraubenvorrichtung konnte die photographische Kamera vertikal verschoben werden, so dass 5 Aufnahmen auf demselben Film gemacht werden konnten. Als Lichtquelle diente eine Eisenbogenlampe (Stromspannung 220 Volt, Stromstärke 5 Amp.), weil das Eisenspektrum mit seinen zahlreichen Linien im Absorptionsspektrum das Gebiet der Schwächung sowohl wie das der vollkommenen Absorption in den Wellenlängen der Eisenlinien anzugeben gestattet. Das Eisenspektrum von $\lambda = 494{,}0\ \mu\mu$ bis $\lambda = 234{,}0\ \mu\mu$ hatte eine Länge von 6,6 cm.

Die Absorptionsgefässe bestanden aus zwei rechtwinklig dreieckigen Prismentrögen aus Quarz, mit gleichen Winkeln (Fig. a).

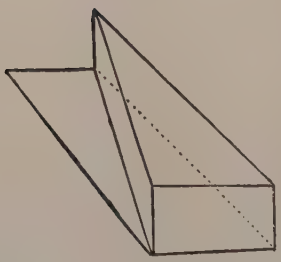


Fig. a.

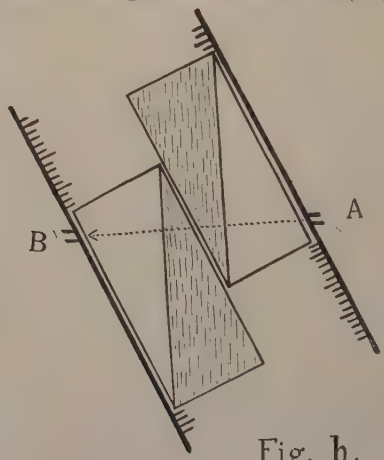


Fig. b.

Die Tröge wurden so aufgestellt, dass das Licht, welches durch eine schmale Blende trat, senkrecht auf die Trogfläche auffiel (Richtung AB, Fig. b), damit keine seitliche, mit der Schichtdicke variable Verschiebung eintrat. Die Tröge wurden von Auf-

nahme zu Aufnahme um bestimmte Beträge gegeneinander verschoben, und jeder Stellung, die an einer Skala abgelesen werden konnte, entsprach eine andere Schichtdicke in der Visierlinie AB. Diese Einrichtung gestattete die Schichtdicken von 2,5 mm bis 25 mm. zu variieren.

Bei der Untersuchung eines jeden Körpers wurden 10 Aufnahmen gemacht und zwar eine Photographie des Eisenspektrums zum Vergleich und 9 Absorptionsspektra von den Schichtdicken:

2,5, 3,5, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25 mm

Die Substanzen wurden, falls sie im flüssigen Zustande vorlagen, unverdünnt untersucht. Die festen Körper wurden in Benzol in molekularen Verhältnissen gelöst. Die konzentriertesten Lösungen erhielten pro 1,81 ccm Lösung Milligrammol der Substanz (d. h.: 2,0 g Phenylzimtsäureester — dieser Körper hat von den verwendeten Körpern das grösste Molekulargewicht — in 10 ccm Lösung und die andern Substanzen in entsprechenden Molekulargewichtsverhältnissen), Ausserdem wurden bei manchen Substanzen noch Lösungen von 1 mgmol pro 10 ccm Lösung und 1 mgmol pro 100 ccm Lösung hergestellt. Das zu den Lösungen verwendete Benzol wurde nach der Methode von Michel[1]) durch mehrmaliges Kochen mit Aluminiumchlorid gereinigt und spektrographisch untersucht. Es absorbierte in den grössten Schichtdicken und zwar bei 25 mm nur bis in die Gegend der Wellenlänge 281,3 $\mu\mu$, also viel weniger als die am schwächsten absorbierende Lösung in den kleinsten Schichtdicken (2,5 mm): bei $\lambda = 295{,}3$ $\mu\mu$. Bei gleichen Schichtdicken ist der Unterschied sehr gross, und die Absorptionsgrenzen von Benzol und Lösung sind mindestens um 29,5 $\mu\mu$ voneinander entfernt.

In den folgenden Tabellen sind die Grenzlinien der Absorptionen der Substanzen (in Linien des Eisenspektrums) bei verschiedenen Schichtdicken und konstanter Konzentration abzulesen. Bei den gelösten Körpern sind die Resultate auf eine einzige Konzentration reduziert worden und zwar auf Lösungen, die auf 10 ccm Lösung ein Milligrammol der Substanz enthalten.

Bei den gelösten Substanzen waren die Grenzen der Absorption überall sehr scharf. Bei den flüssigen Körpern trat

[1]) Michel, Bulletin de la Soc. Chim. de Paris, 15 (3) p. 1067.

meistens zuerst eine Schwächung ein, die allmählich in vollkommene Absorption überging. Bei diesen Körpern wurden deshalb zwei Grenzen beobachtet: die der Schwächung und die der vollkommenen Absorption.

Die Grenze der Absorption wandelt überall mit der Verdünnung nach dem ultravioletten Ende, doch nicht überall in gleichem Masse. Die Färbung der Substanzen in Ultraviolett ist im allgemeinen eine sehr starke, denn selbst bei den dünnsten Lösungen und den geringsten Schichtdicken ist die Absorption noch überall eine vollkommene.

Menthylderivate.

Isopropylessigsäureester ist flüssig. Bei den andern Estern ist die Schichtdicke auf die Konzentration: 1 mgmol in 10 ccm Lösung berechnet.

Schichtdicke	Hydrozimtsäure	β Phenylzimtsäure	α Phenylzimtsäure
2,5 mm		339,3 $\mu\mu$	352,7 $\mu\mu$
3,5		340,7	354,1
5		341,7	355,5
7		342,7	357,1
10		344,0	360,6
12		344,5	360,6
15	295,3 $\mu\mu$	346,5	361,0
20	297,3	347,5	362,9
25	297,3	349,1	365,1
27,5	302,7	349,7	366,7
38,5	310,0	354,1	366,7
55	310,0	355,4	370,6
66	312,6	356,5	373,5
82,5	316,1	356,5	373,7
110	319,3	358,1	375,0
137,5	321,2	358,7	376,2

Isopropylessigsäureester.

Schichtdicke	Vollständ. Absorp.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	269,6 μμ	284,3 μμ	277,0 μμ
3,5	269,6	284,3	277,0
5	269,6	292,3	281,0
7	275,6	292,9	284,2
10	292,3	293,7	293,3
12	292,9	302,0	297,3
15	295,3	302,0	298,7
20	302,0	310,0	306,0
25	310,0	321,2	315,6

Campherderivate.

Schichtdicke berechnet auf ein Mgmol in 10 ccm Lösung.

Schicht-dicke	Diphenylcam-phomethan	Oxymethylen-camph.	Phenyl-methylenc.	Diphenyl-methylencam.
0,25 mm			339,3 μμ	339,3 μμ
0,35			339,3	340,7
0,5			341,8	341,9
0,7			341,8	344,0
1,0			342,7	358,7
1,2			342,7	289,6
1,5			344,0	393,0
2			346,5	395,7
2,5	319,3 μμ	339,3 μμ	357,5	407,2
3,5	322,8	340,7	368,8	410,7
5	328,7	342,7	373,1	413,2
7	329,3	344,0	376,2	414,4
10	329,3	346,5	387,8	414,4
12	330,6	347,5	388,6	414,4
15	330,6	349,0	388,6	414,4
20	335,6	349,7	390,0	415,5
25	335,6	352,7	392,0	418,7
27,5	335,6	352,7	392,0	418,7
38,5	337,0	355,5	393,0	420,2
55	337,0	355,9	393,0	420,2
66	339,3	355,9	393,0	425,1
82,5	339,3	356,5	395,0	425,1
110,0	339,3	357,0	397,7	427,2
137,5	340,7	358,7	396,7	427,2

Citronellalderivate (flüssig).

Aethylderivat.

Schichtdicke	Vollst. Absorpt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	263,1 μμ	274,9 μμ	269,0 μμ
3,5	269,3	282,6	276,0
5	275,6	291,2	283,4
7	278,8	292,9	285,8
10	289,3	294,1	291,7
12	290,2	294,8	292,5
15	292,9	302,0	297,5
20	300,0	304,2	302,1
25	300,0	310,0	305,0

Allylderivat.

Schichtdicke	Vollst. Absorpt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	302,1 μμ	315,2 μμ	308,7 μμ
3,5	310,0	315,2	312,6
5	318,1	321,2	319,2
7	318,1	321,2	319,2
10	321,2	330,6	325,4
12	321,2	330,6	325,4
15	321,2	330,6	325,4
20	326,6	330,6	328,6
25	327,1	337,0	332,0

Phenylderivat.

Schichtdicke	Vollst. Absorpt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	321,2 μμ	330,6 μμ	325,9 μμ
3,5	324,8	330,6	327,7
5	327,0	337,0	332,0
7	330,6	339,3	335,0
10	337,0	339,3	338,2
12	337,0	339,3	338,2
15	338,4	339,3	338,9
20	339,8	344,1	341,7
25	339,3	349,1	344,2

Myrthenylderivate (flüssig).

Crotonsäuremyrthenolester.

Schichtdicke	Vollst. Absorbt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	300,0 μμ	302,0 μμ	301,0 μμ
3,5	303,7	310,0	306,8
5	305,7	319,3	312,5
7	319,3	321,2	320,3
10	321,2	339,3	325,4
12	330,6	339,3	335,0
15	330,6	339,3	335,0
20	337,0	342,7	339,3
25	339,3	342,7	341,1

Hexahydrobenzoësäuremyrthenolester.

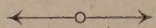
Schichtdicke	Vollst. Absorpt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	302,0 μμ	310,0 μμ	306,0 μμ
3,5	310,0	319,3	314,2
5	318,0	321,2	319,6
7	320,0	330,6	325,3
10	330,6	339,2	334,9
12	337,0	342,7	338,3
15	340,7	344,1	342,4
20	349,8	357,0	353,4
25	349,8	357,0	353,4

Buttersäuremyrthenolester.

Schichtdicke	Vollst. Absorpt.	Schwächung	Mittelwert
2,5 mm	318,1 μμ	330,6 μμ	324,4 μμ
3,5	319,3	330,6	325,0
5	324,8	330,6	327,7
7	328,8	337,0	332,9
10	330,6	337,0	333,8
12	337,0	341,2	339,2
15	337,0	342,7	339,8
20	341,3	342,7	342,0
25	341,3	344,1	342,7

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde eine Anzahl von optisch aktiven farblosen Körpern auf ihr Absorptionsvermögen im Ultravioletten untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass der Verlauf der Rotationsdispersionskurven nicht durch die Lage der Absorptionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums beeinflusst wird. Dadurch wird bewiesen, dass das Cotton'sche Phänomen zur Erklärung der Anomalien der Rotationsdispersion nicht herangezogen werden kann.



Vita.

Ich Leo Julian Silberstrom wurde am 1. Mai 1892 als Sohn des Arztes Dr. M. Silberstrom und seiner Ehefrau Regina geb. Chajes in Lodz (Russ. Polen) geboren. In den Jahren 1902—1910 besuchte ich das Lodzer Kronsgymnasium. Nach Absolvierung desselben liess ich mich im Herbst 1910 an der Berliner Universität immatrikulieren, wo ich 8 Semester Chemie studierte. Nach 4 Semestern bestand ich das chemische Verbandsexamen. Im Oktober 1914 bezog ich die Universität Basel, wo ich im Februar 1916 meine Universitätsstudien beschloss.

Der erste Teil der Dissertation wurde in Berlin unter der Leitung des Herrn Dr. E. Benary ausgeführt, der zweite Teil in Basel unter der Leitung der Herren Prof. H. Rupe und Prof. A. Hagenbach. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesung und Practica der Herren:

In Berlin: Em. Fischer, Gabriel, Nernst, Franz Fischer, Wichelhaus, O. N. Witt, Rubens, Börnstein, Riehl, Lasson.

In Basel: Rupe, Fichter, Kreis, A. Hagenbach, Joël.